

СИНТЕЗ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ PCVD ДЛЯ ПРОСВЕТЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ

© 2004 г. И. А. Файзрахманов*, канд. физ.-мат. наук; В. В. Базаров*;
Ю. П. Стрельников**, канд. физ.-мат. наук; И. Б. Хайбуллин*, доктор физ.-мат. наук

* Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, г. Казань

** Государственный институт прикладной оптики, г. Казань
E-mail: fiak@kfti.knc.ru

Проведен комплекс исследований по синтезу алмазоподобных пленок гидрогенизированного углерода методом разложения ацетилена в плазме высокочастотного разряда (метод PCVD). Исследованы оптические и прочностные свойства пленок в зависимости от режимов синтеза, определены скорости осаждения. Проведен комплекс испытаний в экстремальных условиях пленок на подложках из стекла и германия с целью определения их устойчивости к различного рода внешним воздействиям. Установлено, что по комплексу своих оптических, прочностных, химических свойств полученные углеродные пленки могут быть использованы в качестве многофункциональных покрытий оптических элементов ИК техники. Полученные скорости осаждения пленок свидетельствуют о высокой производительности метода PCVD.

Коды OCIS: 310.3840.

Поступила в редакцию 19.03.2003.

Введение

Алмазоподобные пленки углерода обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, что делает их перспективным материалом для применения в различных отраслях науки и техники. В частности, прозрачность в ИК области спектра и показатель преломления $n \approx 2$ в сочетании с высокими защитными свойствами позволяют использовать эти пленки в качестве просветляющих покрытий германиевой оптики. Синтез защитных алмазоподобных пленок на сегодняшний день не представляет особого труда, и здесь могут быть использованы самые различные методы и техника ионно-стимулированного осаждения. В случае синтеза просветляющих алмазоподобных пленок это не так. Технология синтеза просветляющих алмазоподобных пленок и сами пленки должны удовлетворять ряду требований. Во-первых, технология должна быть достаточно производительной, поскольку необходимы толстые слои (для $\lambda = 10$ мкм $d \approx 1,25$ мкм), и позволять нанесение покрытий на изделия большой площади. Во-вторых, коэффициент поглощения пленок в ИК области спектра не должен превышать 10^2 см⁻¹, с тем чтобы получить коэффициент пропускания германия не менее 90%. В-третьих, алмазоподобные пленки должны обладать высокими эксплуатационными характеристиками – иметь высокие адгезионную прочность и микротвердость, чтобы конкурировать с традиционными просветляющими покрытиями из ZnS. Из литературных данных (см., например, [1]) следует, что метод разложения углеводородов в плазме высокочастотного (ВЧ) разряда (метод PCVD) и, соответственно, получаемые этим методом алмазоподобные пленки гидрогенизированного углерода удовлетворяют большинству этих требова-

ний. Целью данной работы являлись исследование влияния режимов осаждения методом PCVD на свойства алмазоподобных пленок гидрогенизированного углерода и определение возможности их использования для просветления и защиты германия.

Методика и техника экспериментов

Для осаждения алмазоподобных пленок α -C:H использовалась установка Z-550 фирмы "Leybold-Heraeus", предназначенная для плазмохимической обработки поверхностей материалов. ВЧ (13,56 МГц) плазма возбуждается между двумя близкорасположенными электродами. Заземленный электрод при такой схеме возбуждения плазмы служит катодом, на котором крепится подложка. Пленки осаждались на полированные подложки из стекла марки К-8 и германия. Предварительно поверхность подложки подвергалась химической очистке, а также обезжириванию. Осаждение пленок, как правило, проводилось при одних и тех же значениях исходного вакуума – $P = 4$ Па. Рабочая камера откачивалась с помощью форвакуумного и диффузионного насосов до $P \approx 10^{-2}$ Па, а затем с помощью электронного натекавателя устанавливался такой расход рабочего газа, который обеспечивал давление 4 Па в рабочей камере установки. В качестве рабочего газа использовался ацетилен. Согласно литературным данным, тип используемого углеводородного газа не влияет на свойства алмазоподобных пленок α -C:H [2, 3]. В то же время при одних и тех же параметрах синтеза скорость осаждения пленок в ряду метан → этан → ... → ацетилен → бензин существенно возрастает. Были исследованы оптические свойства пленок в видимой и ИК областях спектра (спектрофотометры СФ-28, "Hitachi-330", CO₂-лазер), микротвердость

(прибор ПМТ-3), определена скорость осаждения пленок, а также проведены климатические испытания (25 °С, влажность 95%, 10 суток).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспериментальные результаты показали, что одной из наиболее важных проблем при синтезе алмазоподобных пленок является их адгезионная прочность. Как известно [4], в основе механизма синтеза алмазоподобных пленок лежит создание высоких сжимающих напряжений в зоне синтеза, что достигается за счет внедрения низкоэнергетичных ионов углерода в тонкую приповерхностную область растущей пленки в условиях ограниченной подвижности атомов. Последнее условие обеспечивается за счет относительно низкой температуры подложки (около 25 °С) и низкой энергии бомбардирующих ионов, при которой не создаются радиационные дефекты. Поэтому алмазоподобные пленки имеют высокие внутренние напряжения. При недостаточной адгезии происходит самопроизвольное отслаивание пленок, что нами и наблюдалось. Более того, в случае алмазоподобных пленок адгезия формирующейся пленки оказывает заметное влияние на оптические свойства и структуру пленок в целом. Как это следует из наших наблюдений, пленки с низкой адгезией имеют повышенное оптическое поглощение в видимой области спектра, а с высокой адгезией – пониженное поглощение. Это можно объяснить исходя из вышеприведенного механизма синтеза алмазоподобных пленок и из того, что адгезия между пленкой и подложкой формируется на начальной стадии роста пленки. Низкая адгезия приводит к релаксации внутренних напряжений путем

“скольжения” пленки по подложке, при этом предельно достижимые напряжения оказываются зависящими от адгезионной прочности. Ни предварительная очистка поверхности подложек в плазме аргона непосредственно перед процессом синтеза пленок, ни повышение мощности ВЧ разряда и, соответственно, потенциала самосмещения не дают ощутимых результатов. Поэтому нами был разработан специальный режим осаждения (наше ноу-хау), весьма простой, с точки зрения технической реализации, но, как показали результаты, весьма эффективный. Применение этого режима практически полностью снимает проблему адгезии алмазоподобных пленок на подложках из германия. В дальнейшем все эксперименты по осаждению алмазоподобных пленок проводились с использованием этого режима.

На рис. 1 приведена зависимость скорости осаждения пленок от подводимой ВЧ мощности. Видно, что скорость осаждения слабо зависит от подводимой мощности: при увеличении мощности от 50 до 1500 Вт она возрастает примерно от 30 до 45 нм/мин. Увеличение скорости осаждения связано с тем, что с повышением мощности разряда степень разложения и ионизации углеводорода возрастает. Отметим в то же время, что определенная нами зависимость оказалась намного слабее, чем это следует из литературных данных [2, 5–7], но для другой геометрии возбуждения плазмы ($V \sim W^{1/2}$). Достигнутые нами скорости осаждения алмазоподобных пленок при использовании ацетилена не ниже значений, полученных другими исследователями (40 нм/мин, $P = 3$ Па).

На рис. 2 приведены зависимости коэффициентов поглощения пленок от подводимой ВЧ мощности при их синтезе для двух длин волн – 1 мкм и 10,6 мкм. Как видно, оптическое поглощение плё-

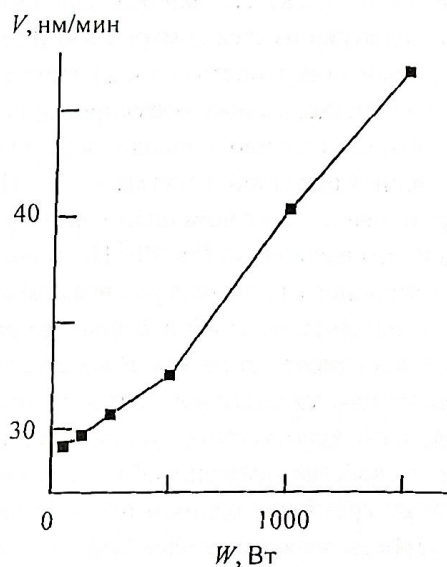


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения V алмазоподобных пленок от подводимой ВЧ мощности W при их синтезе ($P = 4$ Па).

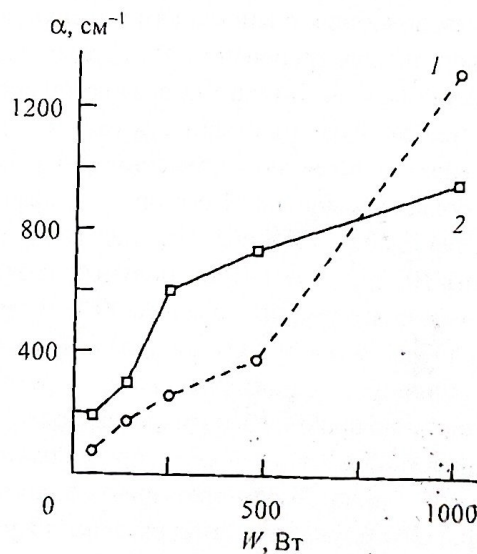


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения пленок α от подводимой ВЧ мощности W при их синтезе ($P = 4$ Па). 1 – $\lambda = 1$ мкм, 2 – $\lambda = 10,6$ мкм.

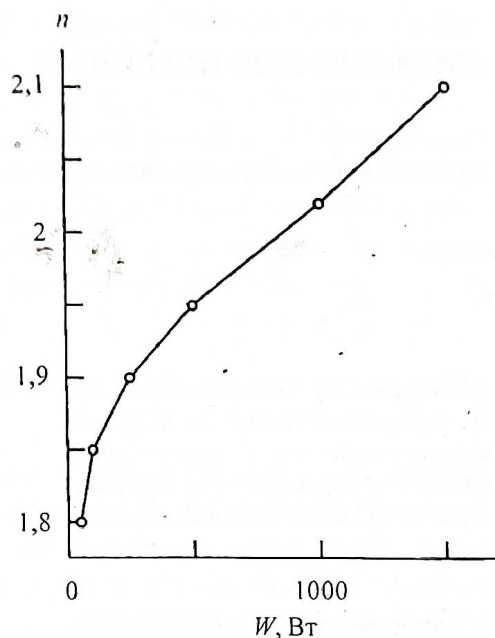


Рис. 3. Зависимость показателя преломления n ($\lambda = 10,6$ мкм) алмазоподобных пленок от подводимой ВЧ мощности W при их синтезе ($P = 4$ Па).

нок повышается с увеличением ВЧ мощности. Как известно [1], оптическое поглощение в видимой области спектра обусловлено графитоподобными нанокластерами и определяется их размерами и концентрацией. Поэтому рост коэффициента поглощения на длине волны $\lambda = 1$ мкм свидетельствует об увеличении графитоподобного компонента структуры алмазоподобных пленок при повышении ВЧ мощности. Причина роста поглощения на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм та же, хотя механизм поглощения другой. Во-первых, это поглощение за счет деформационных колебательных мод С–С-связей, а во-вторых – электронных переходов между глубокими локализованными состояниями (увеличение высокочастотной туннельной проводимости из-за уменьшения высоты туннельного барьера, который определяется размерами нанокластеров).

На рис. 3 приведены зависимости показателя преломления пленок от подводимой при их осаждении мощности. Полученная зависимость согласуется с литературными данными [2] и связана с увеличением плотности пленок: с увеличением мощности разряда атомарная плотность пленок по углероду растет, а по водороду – падает.

Микротвердость пленок изменяется в пределах 7–15 ГПа, однако получить определенную зависимость от подводимой ВЧ мощности нам не удалось. Возможно, это связано с использованной методикой измерений. Согласно литературным данным [7], микротвердость пленок, полученных разложением ацетилена, слабо зависит от подводимой мощности. Обычно наиболее твердые пленки имеют микротвердость 10–20 ГПа.

Таким образом, полученные результаты показывают, что синтез мало поглощающих алмазоподобных пленок, пригодных для просветления германия, нужно проводить при низких значениях ВЧ мощности порядка 50 Вт. При этом они имеют достаточно высокие прочностные свойства и могут служить одновременно и защитными покрытиями. С целью проверки эффективности использования алмазоподобных пленок в качестве просветляющих покрытий на подложки из германия с двух сторон были нанесены четвертьволновые для длины волны 10,6 мкм покрытия при низких значениях ВЧ мощности. Измерения с помощью CO_2 -лазера показали, что коэффициент пропускания германия достигает значения 92%. Все покрытия выдержали климатические испытания, которые выявляют любые недостатки защитных покрытий. Каких-либо изменений внешнего вида и спектральных характеристик покрытий не наблюдалось.

Выводы

Проведен комплекс исследований по синтезу алмазоподобных пленок гидрогенизированного углерода методом разложения ацетилена в плазме ВЧ разряда. Получены мало поглощающие с высокой адгезионной прочностью пленки, которые могут быть использованы для защиты и просветления германия: коэффициент пропускания при этом составляет 92%. Полученные скорости осаждения пленок свидетельствуют о высокой производительности метода PCVD.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robertson J. Amorphous carbon // *Adv. in Physic.* 1986. V. 35. № 4. P. 317–374.
2. Robertson J. Hard amorphous (diamond-like) carbon // *Prog. Solid St. Chem.* 1991. V. 21. P. 199–333.
3. Koidl P., Wild C., Locher R. and Sah R.E. Diamond and Diamond-like Carbon films / Ed. by R.E. Clausind et al. Plenum Press, 1991. P. 243.
4. Lifshitz Y., Kazi S.R., Rabalais J.W., Eskstein W. Subplantation model for film growth from hyper thermal species // *Phys. Rev.* 1990. V. 41B. P. 10468–10480.
5. Bubenzer A., Dischler B., Brandt G. and Koidl P. RF-plasma deposited amorphous hydrogenated hard carbon thin films: preparation, properties and applications // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. P. 4590–4595.
6. Catherine Y., Couderc P. Electrical characteristic and growth kinetics in discharges used for plasma deposition of amorphous carbon // *Thin Solid Films.* 1986. V. 144. P. 265–280.
7. Zou J.W., Reichelt K., Schmidt K. and Dischler B. The deposition and study of hard carbon films // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 65. P. 3914–3918. The properties of α -C:H films deposited by plasma decomposition of C_2H_2 // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 67. P. 487–494.